

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-252670

(43)Date of publication of application : 03.10.1995

(51)Int.Cl.

C23C 26/00

C23C 14/12

(21)Application number : 06-066706

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL  
RES DEV CORP OF JAPAN

(22)Date of filing : 09.03.1994

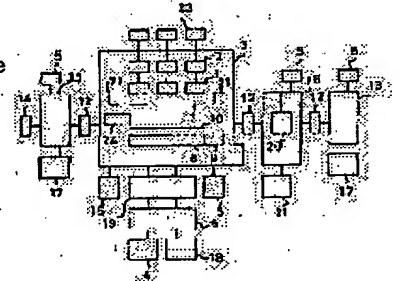
(72)Inventor : HIRAGA TAKASHI  
MORIYA TETSUO

## (54) APPARATUS FOR PRODUCING THIN FILM

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To form high-function thin films, etc., with high quality and high efficiency by installing a device for capturing waste gases, of a solvent, etc., between a vacuum vessel and a vacuum discharge device at the time of spraying plural component materials and depositing these materials on a substrate within the vacuum vessel.

**CONSTITUTION:** The thin films are formed on the substrate 10 by sufficiently discharging the inside of the vacuum vessel 3 by a vacuum discharging device 4, then adjusting a nozzle fine adjustment mechanism 2 while checking the spraying rate with a pressure gage 16 and directly spraying the inorg. or org. materials of  $\geq 2$  components via spraying nozzles 1 from plural liquid reservoirs 23 into the high vacuum vessel 3, thereby depositing the materials on the substrate to form thin films. At this time, the device 6 for capturing the waste gases is installed between the high vacuum vessel 3 and the vacuum discharging device 4. This device solidifies and captures the solvent or dispersion medium discharged from the high vacuum vessel 3 at a low temp. to the extent of solidifying these liquids, thereby prohibiting the arrival of these liquids at the vacuum discharging device 4. As a result, the high-function composite type thin films are produced with the high quality.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

01.08.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3030309

[Date of registration]

10.02.2000

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] Inorganic [ of two or more components ], or an organic material from the solution put on the bottom of the pressure more than atmospheric pressure or atmospheric pressure, or a dispersion-liquid condition. By generating the low temperature which is extent to which these liquids solidify the solvent or dispersion-medium object which is thin-film-fabrication equipment which sprays directly into a high vacuum container through the spraying nozzle prepared for every component, and is made to deposit on a substrate, and was exhausted from the inside of a vacuum chamber. Or thin-film-fabrication equipment characterized by having exhaust air prehension equipment which attaches big differential pressure between a deposition room and evacuation equipment while catching and preventing the attainment to the evacuation equipment of these liquids by physical adsorption.

[Claim 2] Thin-film-fabrication equipment which comes to connect with the thin-film-fabrication equipment of claim 1 the vacuum-heating container which carries out pressure treatment under heating through a vacuum to the thin film created using the thin-film-fabrication equipment of claim 1.

[Claim 3] Thin-film-fabrication equipment characterized by having the angular aperture which can be expected from all the locations on a substrate by the needle and the needle sheet section in a spraying nozzle in the thin-film-fabrication equipment of claims 1 and 2.

[Claim 4] Thin-film-fabrication equipment characterized by performing surface treatment to the needle and the needle sheet section in a spraying nozzle in the thin-film-fabrication equipment of claim 3.

[Claim 5] Thin-film-fabrication equipment which comes to have a jogging device in the spraying nozzle section in the thin-film-fabrication equipment of claims 1, 2, 3, and 4 in order that a solution or dispersion liquid may carry out minute amount control.

[Claim 6] Thin-film-fabrication equipment which comes to have a shutter between each spraying nozzle and a substrate in order to control steeply presentation distribution of the direction of thickness of the component deposited on a substrate by controlling spraying for every component quickly in the thin-film-fabrication equipment of claims 1, 2, 3, 4, and 5.

[Claim 7] Thin-film-fabrication equipment characterized by having equipment which reproduces the caught solvent or dispersion-medium object by low-temperature generating or physical adsorption using a desorption process in thin-film-fabrication equipment with the exhaust air prehension equipment of claim 1.

[Claim 8] Thin-film-fabrication equipment characterized by equipping the exhaust air prehension equipment which catches the solvent or dispersion-medium object exhausted from the inside of a vacuum chamber in the thin-film-fabrication equipment of claim 7 two or more lines.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to thin-film-fabrication equipment. It is efficient and a highly efficient thin film useful on a still more detailed electronic technique, such as a highly efficient optical thin film with this invention useful on opto-electronics, such as wavelength selection transparency film, reflective film, and photo-electric-conversion equipment, and an optoelectronics technique and the quantum effectiveness by the semi-conductor ultrafine particle, etc. is related with the new thin-film-fabrication equipment which makes it possible high quality and to manufacture.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally the thin film with which the semi-conductor superlattice thin film which is conventionally used in the applicable field with various thin films which consist of various kinds of presentations, for example, is represented by the GaAs system about an electronic technique used the wavelength selection transparency which used the absorption of light or interference as an object for optics, and a reflex function is used. And development of the optical thin film which has different high efficiency from the conventional thin film for the application for informational plural juxtaposition high-speed processing in which the multiplicity of light was used in the field of optoelectronics which used laser light in recent years also especially in such a thin film, and application of an optical nonlinear effect or the photoelectricity effectiveness is furthered briskly.

[0003] A semi-conductor ultrafine particle and an organic system optical material are one of those which attract attention as a material for forming such a new highly efficient thin film, for example, generally the thin-film-fabrication equipment using the evaporating method by heating is used about the manufacturing installation of the semi-conductor ultrafine particle thin film using this semi-conductor ultrafine particle. It is essential to the thin-film-fabrication approach used as radical Motohara \*\* of the thin-film-fabrication equipment for vacuum evaporation technique, the ion beam method, the sputtering method, the photopolymerization method, etc. to be established as the general approach, and for such all approaches to make the matter an elevated temperature, to make vapor pressure high, to change into an atomic condition or a cluster condition, and to convey to a substrate. The difference among these approaches is based on the difference in an approach made into an atom or a cluster, and the advantage using a vacuum is for making easy transportation to the substrate of antioxidizing, and an atom and a cluster. By this approach, creation of compound thin films, such as superlattice, is also possible using two or more sources of the matter.

[0004] On the other hand, various kinds of examination is advanced until now also about the organic system optical thin-film-fabrication equipment using an organic system optical material, and, generally the approaches with the thin-film-fabrication approach following, for example used as radical Motohara \*\* of the thin-film-fabrication equipment are learned.

(1) There are the electrochemical technique, such as print processes, such as coating methods, such as the wet method applying method using a solution, dispersion liquid, or a developing solution, the blade coat method, the roll coat method, a spin coat method, a dipping method, and a spray method, the Taira version, letterpress, an intaglio, a mimeograph, a screen, and an imprint, an electrodeposition process, an

electrolytic polymerization method, and a micell electrolytic decomposition process (JP,63-243298,A news), Lang Mia Blodgett's technique which moves the monomolecular film made to form on water.

(2) When the method of using the polymerization thru/or polycondensation reaction of a raw material monomer, for example, a monomer, is a liquid, there are the casting method, the reaction injection mold method, a plasma polymerization method, a photopolymerization method, etc.

(3) The approach using a gas molecule (the evaporating method by heating)

There are a sublimation replica method, vacuum deposition, vacuum evaporation technique, the ion beam method, the sputtering method, a plasma polymerization method, a photopolymerization method, etc.

(4) There are approach hot pressing (JP,4-99609,A news) using melting or softening, an injection-molding method, the extending method, the single crystal-ized approach of a melting thin film, etc.

[0005] However, the actual condition was not suitable for in the case of the manufacturing installation using these conventional thin-film-fabrication approaches, the presentation by the target thin film and structure being restricted to the comparatively simple thing, enabling control of the more advanced fine structure, and manufacturing a more highly efficient thin film. For example, in conventional thin-film-fabrication equipment, since that ingredient decomposed with heating, and that ingredient decomposed in evaporation temperature even if the melting point exists in being the ingredient with which the melting point of organic ionic crystal etc. does not exist, it was difficult to control these phenomena or to realize a highly efficient organic system thin film by this control.

[0006] Without canceling the fault of the conventional technique as above and bringing about the pyrolysis of the matter, more, this invention makes it possible to manufacture a moreover more highly efficient thin film to whenever [ low-temperature ], and aims at offering the new thin-film-fabrication equipment for also enabling fine structure control further.

[0007]

[Means for Solving the Problem] This invention as what solves the above-mentioned technical problem inorganic [ of two or more components ], or an organic material The solvent or dispersion-medium object which is thin-film-fabrication equipment which sprays directly into a high vacuum container through the spraying nozzle prepared for every component, and is made to deposit on a substrate from the solution put on the bottom of atmospheric pressure, or a dispersion-liquid condition, and was exhausted from the inside of a vacuum chamber By generating the low temperature which is extent which these liquids solidify Or while catching and preventing the attainment to the evacuation equipment of these liquids by physical adsorption, the thin-film-fabrication equipment characterized by having exhaust air prehension equipment which attaches big differential pressure between a deposition room and evacuation equipment is offered.

[0008] Spray this invention into a high vacuum container from the spraying nozzle which prepared inorganic [ of two or more components ], or an organic substance for every component in the state of a solution or dispersion liquid, and it is made to deposit on a substrate. It is characterized by heat-treating. As an example of the combination of inorganic [ the / of two or more components ], or an organic substance For example, the combination of an organic high molecular compound and an organic low molecular weight compound, the combination of an organic high molecular compound and liquid crystal, the combination of two or more kinds of organic high molecular compounds, the combination of the mixture of an organic high molecular compound and a low molecular weight compound and a high molecular compound, etc. can be mentioned. In these combination, if each component is dissolved in the solvent which has volatility or it can distribute to a dispersion medium, the thing of the class of arbitration will be used. Moreover, where metal particles, such as semi-conductor particle metallurgy colloid, such as a selenium, a tellurium, germanium, silicon, silicon carbide, a cadmium sulfide, a cadmium selenide, Cd-Zn-Mn-Se-Te-S-O, and Ga-In-aluminum-As-P, are mixed, it can be used for these.

[0009] Anyway, it can be used by changing the particle of an organic high molecular compound, an organic low molecular weight compound, and an organic compound, liquid crystal, etc. into each solution or a dispersion-liquid condition. With the equipment of this invention, since inorganic [ of two or more

components ] or an organic substance is sprayed into a high vacuum container from the spraying nozzle prepared for every component in the state of a solution or dispersion liquid, it is possible to use it for every component, choosing the optimal solvent or the optimal dispersion medium, and the concentration of a solution or dispersion liquid can be set up the optimal for every component further again.

[0010] Although various kinds of things can be used also about the solvent or dispersion medium in this case, it is the solvent which dissolves or distributes each component of inorganic [ above ] or an organic substance, and if it has volatility and there is corrosive [ no ], the thing of arbitration can be used and solvents, such as a methanol, ethanol, isopropyl alcohol, and an acetone, can specifically be used. And the thing of two or more classes may be mixed and used for these solvents again.

[0011] An example is shown below and this invention is explained in more detail.

[0012]

[Example] What this invention is in the condition which these solvents or dispersion media were made to dissolve or distribute, spray it into a high vacuum container from the spraying nozzle which prepared inorganic [ of two or more components ] or an organic substance for every component, it is made to deposit on a substrate, and is characterized by being equipment which can be heat-treated, for example, was illustrated to drawing 1 can be shown as one mode.

[0013] Namely, the configuration of the thin-film-fabrication equipment of this invention As illustrated to drawing 1 , it has the jogging device section (2) of two or more spraying nozzles (1) and each spraying nozzle in a vacuum housing (3) as a means for spraying the solution or dispersion liquid of inorganic or an organic substance into the vacuum of  $1 \times 10^{-4}$  or less Pa of pressures. Further Steams, such as a solvent which volatilized within this vacuum housing (3), were exhausted quickly, and it has evacuation equipment (4) which keeps the pressure in a vacuum housing (3) at  $1 \times 10^{-4}$  or less Pa.

[0014] And the pressure survey equipment installed in said vacuum housing (3) at the thin-film-fabrication equipment of this invention (5), The exhaust air prehension equipment for preventing that steams, such as a solvent which volatilized within the vacuum housing (3), reach to evacuation equipment (4) (6), It has the shutter (7) which covers between a spraying nozzle (1) and substrates, substrate heating apparatus (8), and substrate thermometry equipment (9), and enables it to form a thin film in the substrate (10) front face in a vacuum housing (3).

[0015] Moreover, the oven (11), the gate valve (12), the substrate installation equipment (13), the manipulator (14), the vacuum heating containers (15), and these control units of a vacuum housing (3) may be formed in the thin-film device of this invention. Its thing of arbitration is usable, if it can exhaust to the pressure of  $1 \times 10^{-4}$  or less Pa as quickly as possible, and it can volatilize within a vacuum housing more preferably, evacuation equipment (4) can exhaust quickly gas components, such as a high vacuum and a solvent which was captured with exhaust air prehension equipment (6), and did not go out, for a vacuum housing (3) from atmospheric pressure and the pressure in a vacuum housing (3) can be kept at  $1 \times 10^{-4}$  or less Pa. Specifically, the combination of a turbo molecular pump and a rotary pump and the combination of an oil diffusion pump and a rotary pump can be used.

[0016] In addition, about pressure survey equipment (5), if the pressure of  $1 \times 10^{-2}$  or less Pa can generally be measured correctly, the thing of well-known arbitration can be used. For example, specifically, ionization vacuum gages, such as a Bayard-Alpert mold, can be used. Moreover, about pressure survey equipment (16), if the pressure from atmospheric pressure to  $1 \times 10^2$  to  $2 \times 10^2$  Pa can generally be measured correctly, the thing of well-known arbitration can be used. For example, specifically, the diaphragm type vacuum gage by the class of gas measured can be used.

[0017] About a vacuum housing (3), the thing of the gestalt which arranges equipment configuration components so that the volume of a vacuum system may become min is desirable, and the quality of the material has desirable aluminum or stainless steel of a high vacuum specification. Any of the format of placing a heater part into a vacuum system, and the method heated from the outside of a vacuum system are sufficient as substrate heating apparatus (8), and its thing of arbitration is usable according to the gestalt of a substrate (10). In addition, substrate heating apparatus (8) has a desirable thing

including the device which controls substrate temperature to a predetermined value.

[0018] Substrate thermometry equipment (9) measures the temperature of a substrate (10), and the thing of arbitration can be used for it, if it operates even if it puts the temperature measurement sections, such as a thermocouple, on the bottom of a high vacuum. As for an oven (11), what can heat-treat all the components that constitute a vacuum system is desirable. Steams, such as a solvent which volatilized within the high vacuum container, are caught certainly, exhaust air prehension equipment (6) is what does not become the hindrance of exhaust air, and if refreshable simply between short time, it can use the thing of the method of arbitration. For example, a refrigerant circuit system or activated carbon from liquid nitrogen cooling and a refrigerator etc. is usable, and also when it is any, the regenerative apparatus (18) from which a prehension solvent etc. is removed by temperature programmed desorption is attached. The continuous thin film fabrication of exhaust air prehension equipment (6) becomes possible by installing two or more networks and using it by turns with a change-over valve (19). That is, while using one line, a regenerative apparatus (18) can remove other networks and temperature programmed desorption can remove a prehension solvent etc.

[0019] Drawing 2 shows an example of exhaust air prehension equipment (6). a refrigerant should contain a circulation stop, and arrange two or more fins A and B, and the notch should become alternate in the direction of a medial axis, and foresee the periphery from an exhaust air prehension equipment (6) side to a deposition chamber side — it arranges so that it may become the structure which is not. For example, the clearance between Fins A and B and a vacuum vessel wall can be set to about 1mm for heat insulation.

[0020] For the equipment of this invention, such exhaust air prehension equipment (6) is important, and indispensable. Of course, it may replace with cooling with a refrigerant and various kinds of physical prehension means may be adopted. Substrate installation equipment (13) is required when shortening the purge timing of installation and the vacuum housing at the time of taking out (3) for a substrate (10) into a vacuum housing (3). Substrate installation equipment (13) consists of the gate valve (12) between the manipulators (14) and vacuum housings (3) which consist of lid [ for introducing a substrate (10) from a vacuum housing and the exterior ], magnetic coupling type, or bellows-type straight-line installation machines, evacuation equipment (17), and a vacuum gage (5).

[0021] In case a manipulator (14) tunes the location and sense of a substrate (10) to a spraying nozzle (1) finely; it is required. It is divided by the gate valve (12), the heating pressurizer (20) for carrying out pressure treatment under heating of the thin film transported using the manipulator (14) is installed in the vacuum heating container (15), and a vacuum heating container (15) can adopt the means well-known as hot rolling processing (for example, JP,4-99609,A news) then used. Evacuation of this vacuum heating container (15) is carried out by evacuation equipment (21), and it is measured by pressure survey equipment (5).

[0022] The spraying nozzles (1) for spraying the solution or dispersion liquid of an ingredient into a vacuum housing are components especially important in the thin-film-fabrication equipment of this invention. And in order for the liquid made to spray from a spraying nozzle (1) to avoid solidifying in a spraying nozzle part and making a nozzle blockade and to also control the amount of spraying further, it is necessary to have a nozzle jogging device. As an example of a spraying nozzle (1), as illustrated to drawing 3, the needle valve of high process tolerance can be used. That is, to a spraying nozzle (1), a needle valve (22) is prepared, according to a nozzle jogging device (2), this needle valve (22) is moved, the amount of spraying of the ingredient solution from a spraying nozzle (1) or dispersion liquid is adjusted, and that lock out is prevented. The solution or dispersion liquid of an organic system optical material is supplied to a spraying nozzle (1) from liquid reservoir (23).

[0023] Spray this invention into a high vacuum container from the spraying nozzle which prepared the organic system optical material of two or more components for every component in the state of a solution or dispersion liquid, and it is made to deposit on a substrate. It shall be characterized by being equipment which can be heat-treated, and the group of the aforementioned spraying nozzle (1), a nozzle

jogging device (2), and liquid reservoir (23) shall prepare two or more lines according to the number of components of the organic system optical material to be used. For example, in the example of the thin-film-fabrication equipment illustrated to said drawing 1, three groups of a spraying nozzle (1), a nozzle jogging device (2), and liquid reservoir (23) are illustrated.

[0024] After checking having exhausted to the ultimate pressure force of a system with the pressure gage (5) after exhausting enough the vacuum housing (3) of the thin-film-fabrication equipment illustrated, for example to drawing 1 with evacuation equipment (4) as operating instructions of the thin-film-fabrication equipment of this invention, a nozzle jogging device (2) is adjusted checking the amount of spraying with a pressure gage (16). One of the liquid reservoir (23) is filled up with the solution of the first component, for example, a high molecular compound. It sprays into a vacuum housing (3) from a spraying nozzle (1), filling up one more with the solution of the 2nd component, for example; organic coloring matter, and controlling the amount of spraying by the nozzle jogging device (2) corresponding to each liquid \*\*\*\* for every component. The thin film by the organic system optical material which consists for example, of two components is made to deposit on a substrate (10), carrying out vacuum evaporation of a solvent or the dispersion medium.

[0025] And in this invention, this substrate (10) is heated with substrate heating apparatus (8) and surface heating apparatus (24) to the temperature which does not exceed the pyrolysis temperature of a deposit, and a volatile component is removed. After opening a gate valve (12), using a manipulator (14), transporting a substrate (10) into a vacuum heating container (15) if needed, exhausting using evacuation equipment (21) and checking a pressure with a pressure gage (5), it heats and/or pressurizes with a heating pressurizer (20), and the deposit on a substrate is fabricated to a necessary thing.

[0026] Furthermore, in this invention, especially limitation may not have the class of substrate (10) and it may be the thing of arbitration, such as glass, a quartz, a ceramic, silicon, and a high polymer film. And a deposit may be heated with the surface heating apparatus (24) of a substrate so that heat-treatment of the deposit on this substrate (10) may heat a substrate (10) directly or may illustrate it to said drawing 1. As this surface heating apparatus (24), proper means, such as an electrical heater and an infrared exposure method, are employable.

[0027]

[Effect of the Invention] In far low temperature, manufacture of a quality and highly efficient compound-die optical thin film is attained from the decomposition temperature of an organic system light ingredient by this invention as explained in detail above. Moreover, manufacture of the compound-die optical thin film which consists of the organic system light ingredient of two or more components, and the highly efficient thin film from which the concentration of a component was further changed to arbitration in that depth direction in that compound-die optical thin film is attained by this invention.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the block diagram which illustrated the equipment configuration of this invention.

[Drawing 2] (a) and (b) are the sectional views having shown an example of exhaust air prehension equipment respectively.

[Drawing 3] It is the configuration sectional view which illustrated the spraying nozzle and the nozzle jogging device.

[Description of Notations]

1 Spraying Nozzle

2 Nozzle Jogging Device

3 Vacuum Housing

4 Evacuation Equipment

5 Pressure Survey Equipment

6 Exhaust Air Prehension Equipment

7 Shutter

8 Substrate Heating Apparatus

9 Substrate Thermometry Equipment

10 Substrate

11 Oven

12 Gate Valve

13 Substrate Installation Equipment

14 Manipulator

15 Vacuum Heating Container

16 Pressure Survey Equipment

17 Evacuation Equipment

18 Regenerative Apparatus

19 Change-over Valve

20 Heating Pressurizer

21 Evacuation Equipment

22 Needle Valve

23 Liquid Reservoir

24 Surface Heating Apparatus

---

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-252670

(43) 公開日 平成7年(1995)10月3日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

C 2 3 C 26/00  
14/12

識別記号

Z

庁内整理番号

8414-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-66706

(22) 出願日 平成6年(1994)3月9日

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74) 上記1名の復代理人 弁理士 西澤 利夫 (外1名)

(71) 出願人 390014535

新技術事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(74) 上記1名の代理人 弁理士 西澤 利夫

(72) 発明者 平賀 隆

茨城県つくば市春日1-101-308

(72) 発明者 守谷 哲郎

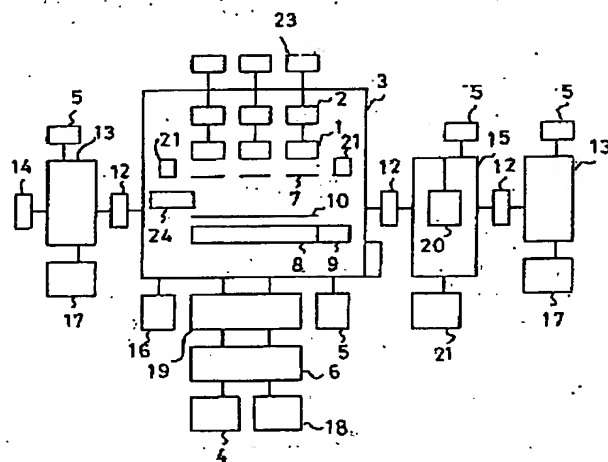
茨城県つくば市梅園1丁目1番4号 通産省工業技術院 電子技術総合研究所内

(54) 【発明の名称】 薄膜製造装置

(57) 【要約】

【構成】 2成分以上の無機または有機材料を、大気圧下に置かれた溶液または分散液状態から、各成分毎に設けた噴霧ノズル(1)を経て高真空容器(3)内に直接噴霧して基板(10)上に堆積させる薄膜製造装置であって、真空内より排気された溶媒または分散媒体を、これらの液体が凝固する程度の低温を発生することにより、または、物理吸着により、捕捉し、これらの液体の真空排気装置の到達を阻止するとともに堆積室と真空排気装置間に大きな圧力差をつける排気捕捉装置を有することを特徴とする薄膜製造装置。

【効果】 有機系光材料の分解温度よりもはるかに低い温度において高品質で高機能な複合型光学薄膜の製造が可能となる。また、この発明によって、2成分以上の有機系光材料から成る複合型光学薄膜、さらに、その複合型光学薄膜において、その深さ方向に成分の濃度を任意に変化させた高機能な薄膜の製造が可能となる。



(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 2成分以上の無機または有機材料を、大気圧または大気圧以上の圧力下に置かれた溶液または分散液状態から、各成分毎に設けた噴霧ノズルを経て高真空容器内に直接噴霧して基板上に堆積させる薄膜製造装置であって、真空室内より排気された溶媒または分散媒体を、これらの液体が凝固する程度の低温を発生することにより、または、物理吸着により、捕捉し、これらの液体の真空排気装置への到達を阻止するとともに堆積室と真空排気装置間に大きな圧力差をつける排気捕捉装置を有することを特徴とする薄膜製造装置。

【請求項2】 請求項1の薄膜製造装置を用いて作成した薄膜に対して、加熱下で加圧処理する真空加熱容器を、請求項1の薄膜製造装置に、真空を介して接続してなる薄膜製造装置。

【請求項3】 請求項1および2の薄膜製造装置において、噴霧ノズル内のニードルおよびニードルシート部が、基板上の全ての位置から見込むことが可能な開口角を有したことを特徴とする薄膜製造装置。

【請求項4】 請求項3の薄膜製造装置において、噴霧ノズル内のニードルおよびニードルシート部に表面処理を施したことを特徴とする薄膜製造装置。

【請求項5】 請求項1、2、3および4の薄膜製造装置において、溶液または分散液の微量制御するために、噴霧ノズル部に微動機構を有してなる薄膜製造装置。

【請求項6】 請求項1、2、3、4および5の薄膜製造装置において、各成分毎の噴霧を迅速に制御することにより基板上に堆積される成分の膜厚方向の組成分布を急峻に制御するために、各噴霧ノズルと基板との間にシャッターを有してなる薄膜製造装置。

【請求項7】 請求項1の排気捕捉装置を有した薄膜製造装置において、低温発生により、または、物理的吸着により、捕捉された溶媒または分散媒体を、脱離過程を用いて再生する装置を備えたことを特徴とする薄膜製造装置。

【請求項8】 請求項7の薄膜製造装置において、真空室内より排気された溶媒または分散媒体を捕捉する排気捕捉装置を2系統以上装備することを特徴とする薄膜製造装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、薄膜製造装置に関するものである。さらに詳しくは、この発明は、波長選択透過膜、反射膜、光電変換装置等の光技術、オプトエレクトロニクス技術に有用な高機能光学薄膜、および、半導体超微粒子による量子効果等の電子技術に有用な高機能薄膜等を高品質かつ高効率で製造することを可能とする新しい薄膜製造装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術とその課題】 従来より、各種の組成からな

る薄膜が様々な応用分野において使用されており、例えば、電子技術に関してはGaAs系に代表される半導体超格子薄膜が、光学用としては光の吸収あるいは干渉を利用した波長選択透過や反射機能を利用した薄膜が一般的に用いられている。そして、このような薄膜の中でも特に近年においては、レーザー光を利用したオプトエレクトロニクスの分野において、光の多重性を利用した情報の多元並列高速処理のための応用や、光非線形効果または光電気効果の応用のために、従来の薄膜とは異なる高機能を有する光学薄膜の開発が盛んに進められている。

【0003】 このような新しい高機能薄膜を形成するための素材として注目されているものに半導体超微粒子、および、有機系光学材料があり、例えば、この半導体超微粒子を用いた半導体超微粒子薄膜の製造装置については、加熱による気化法を用いた薄膜製造装置が一般的に利用されている。その薄膜製造装置の基本原則となる薄膜製造方法には、真空蒸着法、イオンビーム法、スパッタリング法、および、光重合法などが一般的方法として確立されており、このような方法はすべて、物質を高温にして蒸気圧を高くし、原子状態もしくはクラスター状態にして基板に輸送することが本質的である。これらの方法の違いは、原子もしくはクラスターにする方法の違いによるものであり、真空を用いる利点は酸化防止、原子・クラスターの基板への輸送を容易にするためである。この方法では、複数の物質源を用いて超格子等の複合薄膜の作成も可能である。

【0004】 一方、有機系光学材料を用いた有機系光学薄膜製造装置についても各種の検討がこれまでも進められており、その薄膜製造装置の基本原則となる薄膜製造方法は、たとえば以下のような方法が一般的に知られている。

(1) 溶液、分散液、または、展開液を用いる湿式法  
塗布法、ブレードコート法、ロールコート法、スピンコート法、ディッピング法、スプレー法などの塗工法、平版、凸版、凹版、孔版、スクリーン、転写などの印刷法、電着法、電解重合法、ミセル電解法（特開昭63-243298号報）などの電気化学的手法、および、水の上に形成させた単分子膜を移し取るラングミア・プロジェット法などがある。

(2) 原料モノマーの重合ないし重縮合反応を利用する方法

例えば、モノマーが液体の場合、キャストリング法、リアクション・インジェクション・モールド法、プラズマ重合法、および、光重合法などがある。

(3) 気体分子を用いる方法（加熱による気化法）  
昇華転写法、蒸着法、真空蒸着法、イオンビーム法、スパッタリング法、プラズマ重合法、および、光重合法などがある。

(4) 溶融あるいは軟化を利用する方法

(3)

3

ホットプレス法（特開平 4-99609 号報）、射出成形法、延伸法、および、熔融薄膜の単結晶化方法などがある。

【0005】しかしながら、これらの従来の薄膜製造方法を用いた製造装置の場合には、対象とされる薄膜の組成、構造は比較的単純なものに限られており、より高度な微細構造の制御を可能とし、より高機能な薄膜を製造するのには適していないのが実情であった。たとえば、従来の薄膜製造装置においては、有機イオン結晶等の融点が存在しない材料の場合には、加熱によりその材料が分解してしまい、また融点が存在しても気化温度においてその材料が分解してしまうため、これらの現象を制御することや、この制御により高機能な有機系薄膜を実現することは困難であった。

【0006】この発明は、以上の通りの従来技術の欠点を解消し、物質の熱分解をもたらすことなく、より低温において、しかもより高機能な薄膜を製造することを可能とし、さらに、微細構造制御をも可能とするための新しい薄膜製造装置を提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】この発明は、上記の課題を解決するものとして、2成分以上の無機または有機材料を、大気圧下に置かれた溶液または分散液状態から、各成分毎に設けた噴霧ノズルを経て高真空容器内に直接噴霧して基板上に堆積させる薄膜製造装置であって真空室内より排気された溶媒または分散媒体を、これらの液体が凝固する程度の低温を発生することにより、または、物理吸着により、捕捉し、これらの液体の真空排気装置への到達を阻止するとともに堆積室と真空排気装置間に大きな圧力差をつける排気捕捉装置を有することを特徴とする薄膜製造装置を提供する。

【0008】この発明は、2成分以上の無機もしくは有機物質を溶液または分散液状態で各成分毎に設けた噴霧ノズルから高真空容器内に噴霧して基板上に堆積させ、加熱処理することを特徴としており、その2成分以上の無機または有機物質の組合せの具体例としては、たとえば、有機高分子化合物と有機低分子化合物との組合せ、有機高分子化合物と液晶との組合せ、2種類以上の有機高分子化合物の組合せ、有機高分子化合物と低分子化合物との混合物と高分子化合物との組合せなどを挙げることができる。これらの組合せにおいて、個々の成分は、揮発性を有する溶媒に溶解し、あるいは分散媒に分散できるものであれば任意の種類のものが用いられる。また、これらにセレン、テルル、ゲルマニウム、珪素、シリコンカーバイド、硫化カドミウム、セレン化カドミウム、 $Cd-Zn-Mn-Se-Te-S-O$ や $Ga-In-Al-As-P$ などの半導体微粒子や金コロイドなどの金属微粒子を混合した状態で使用することができる。

【0009】いずれにせよ、有機高分子化合物、有機低

4

分子化合物、有機化合物の微粒子、液晶などを各々の溶液または分散液状態にして使用することができる。この発明の装置では、2成分以上の無機もしくは有機物質を溶液または分散液状態で各成分毎に設けた噴霧ノズルから高真空容器内に噴霧するため、各成分毎に最適な溶媒または分散媒を選択して使用することが可能であり、さらにまた、溶液または分散液の濃度を各成分毎に最適に設定することができる。

【0010】この際の溶媒もしくは分散媒についても各種のものを使用することができるが、上記のような無機または有機物質の個々の成分を溶解または分散する溶剤であり、揮発性を有し、腐食性のないものであれば、任意のものが使用でき、具体的にはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトンなどの溶剤を用いることができる。そして、これらの溶剤は、また、複数の種類のものを混合して用いても良い。

【0011】以下実施例を示し、さらに詳しくこの発明について説明する。

【0012】

【実施例】この発明は、これらの溶媒もしくは分散媒に溶解または分散させた状態で、2成分以上の無機もしくは有機物質を各成分毎に設けた噴霧ノズルから高真空容器内に噴霧して基板上に堆積させ、加熱処理可能な装置であることを特徴としており、例えば図1に例示したものをひとつの態様として示すことができる。

【0013】すなわち、この発明の薄膜製造装置の構成は、図1に例示したように、無機もしくは有機物質の溶液または分散液をたとえば圧力 $1 \times 10^{-4} Pa$ 以下の真空中へ噴霧するための手段として2ヶ以上の噴霧ノズル

(1) および個々の噴霧ノズルの微動機構部(2)を高真空容器(3)内に有し、さらに、この真空容器(3)内で揮発した溶媒等の蒸気を迅速に排気し、真空容器

(3)内の圧力を $1 \times 10^{-4} Pa$ 以下に保つ真空排気装置(4)を備えている。

【0014】そしてこの発明の薄膜製造装置には、前記真空容器(3)内に設置した圧力測定装置(5)、真空容器(3)内で揮発した溶媒等の蒸気が真空排気装置(4)へ到達することを防止するための排気捕捉装置(6)、噴霧ノズル(1)と基板の間を遮蔽するシャッター(7)、基板加熱装置(8)、および基板温度測定装置(9)をも備え、真空容器(3)内の基板(10)表面に薄膜を形成することができるようにしている。

【0015】また、この発明の薄膜装置には、真空容器(3)のペーキング装置(11)、ゲート弁(12)、基板導入装置(13)、マニピュレーター(14)、真空加熱容器(15)およびこれらの制御装置を設けてもよい。真空排気装置(4)は真空容器(3)を大気圧から高真空、より好ましくは、 $1 \times 10^{-4} Pa$ 以下の圧力へできる限り迅速に排気し、かつ真空容器内で揮発し、排気捕捉装置(6)で捕獲されきれなかった溶媒等、

(4)

5

の気体成分を迅速に排気し、真空容器(3)内の圧力を $1 \times 10^{-4}$  Pa以下に保つことができるものであれば、任意のものが使用可能である。具体的にはターボ分子ポンプとロータリーポンプの組合せや、油拡散ポンプとロータリーポンプの組合せを使用することができる。

【0016】なお、圧力測定装置(5)については、一般的には $1 \times 10^{-2}$  Pa以下の圧力を正確に測定できるものであれば公知の任意のものを使用することができる。たとえば具体的には、Bayard-Alpert型などの電離真空計を使用できる。また、圧力測定装置(16)については、一般的には大気圧から $1 \times 10^{-2}$  Pa迄の圧力を正確に測定できるものであれば公知の任意のものを使用することができる。たとえば具体的には、測定される気体の種類によらない隔膜式真空計を使用できる。

【0017】真空容器(3)については、装置構成部品を真空系の容積が最小になるように配置する形態のものが好ましく、その材質は高真空仕様のアルミニウムまたはステンレスが好ましい。基板加熱装置(8)はヒーター部分を真空系内に置く形式と、真空系外から加熱する方式のいずれでも良く、基板(10)の形態に応じて、任意のものが使用可能である。なお、基板加熱装置

(8)は基板温度を所定の値に制御する機構を含むものが好ましい。

【0018】基板温度測定装置(9)は、基板(10)の温度を測定するものであり、熱電対など測温部を高真空下に置いても作動するものであれば任意のものが使用できる。ベーキング装置(11)は真空系を構成する部品全てを加熱処理できるものが好ましい。排気捕捉装置(6)は高真空容器内で揮発した溶媒等の蒸気を確実に捕捉し、排気の妨げにならないものであり、かつ短時間の間に簡単に再生可能なものであれば、任意の方式のものが使用できる。たとえば、液体窒素冷却、冷凍機からの冷媒循環式または活性炭などが使用可能であり、いずれの場合も捕捉溶媒等を昇温脱離により除去する再生装置(18)が付属する。排気捕捉装置(6)は複数の系統を設置しておき、切換え弁(19)により交互に使用することにより、連続した薄膜製造が可能となる。すなわち、1系統を使用中に他系統を再生装置(18)により、捕捉溶媒等を昇温脱離により除去しておくことができる。

【0019】図2は、排気捕捉装置(6)の一例を示したものである。冷媒が循環溜めを内蔵し、その外周はフィンA、Bを複数配置し、その切欠きが中心軸方向に互い違いになって、排気捕捉装置(6)側より成長室側に見通せない構造となるように配置している。たとえば、フィンA、Bと真空容器壁との隙間は、断熱のため約1 mm程度とすることができる。

【0020】このような排気捕捉装置(6)は、この発明の装置にとって重要なものであり、欠くことができな

6

い。もちろん、冷媒により冷却に代えて各種の物理的捕捉手段を採用してもよい。基板導入装置(13)は、真空容器(3)内へ基板(10)を設置および取り出す際の真空容器(3)の排気時間を短縮する上で必要である。基板導入装置(13)は真空容器、外部から基板(10)を導入するための蓋、磁気カップリング式またはペローズ式の直線導入機で構成されるマニピュレーター(14)、真空容器(3)との間のゲート弁(12)、真空排気装置(17)、および真空計(5)から成る。

【0021】マニピュレーター(14)は、噴霧ノズル(1)に対する基板(10)の位置や向きを微調整する際に必要である。真空加熱容器(15)はゲート弁(12)によって仕切られており、その真空加熱容器(15)内は、マニピュレーター(14)を用いて移送した薄膜を加熱下で加圧処理するための加熱加圧装置(20)が設置されており、そのとき用いる熱間圧延処理(たとえば特開平4-99609号報)としては公知の手段を採用することができる。この真空加熱容器(15)は、真空排気装置(21)により真空排気され、圧力測定装置(5)により測定される。

【0022】材料の溶液または分散液を真空容器内へ噴霧するための噴霧ノズル(1)は、この発明の薄膜製造装置の中で特に重要な部品である。そして、噴霧ノズル(1)から噴霧させる液体が噴霧ノズル部分で固化してノズルを閉塞させることを避け、さらに噴霧量をも制御するため、ノズル微動機構を備える必要がある。噴霧ノズル(1)の一例として、図3に例示したように、高加工精度のニードルバルブを利用することができる。すなわち、噴霧ノズル(1)には、ニードルバルブ(22)を設け、ノズル微動機構(2)によってこのニードルバルブ(22)を動かし、噴霧ノズル(1)からの材料溶液または分散液の噴霧量を調整し、その閉塞を防止する。有機系光学材料の溶液または分散液は、液体溜め(23)より噴霧ノズル(1)に供給する。

【0023】この発明は、2成分以上の有機系光学材料を溶液または分散液状態で各成分毎に設けた噴霧ノズルから高真空容器内に噴霧して基板上に堆積させ、加熱処理可能な装置であることを特徴としており、前記の噴霧ノズル(1)、ノズル微動機構(2)、および液体溜め(23)の組は、使用する有機系光学材料の成分数に応じて2系統以上を設けるものとする。たとえば、前記図1に例示した薄膜製造装置の例では、噴霧ノズル(1)、ノズル微動機構(2)、および液体溜め(23)の組を3系統図示してある。

【0024】この発明の薄膜製造装置の操作方法としては、たとえば図1に例示した薄膜製造装置の真空容器(3)を真空排気装置(4)により充分排気した後、圧力計(5)により系の到達圧力まで排気したことを確認した後、圧力計(16)により噴霧量を確認しながらノ

(5)

7  
 ズル微動機構(2)を調節する。液体溜め(23)の一つには第一の成分、たとえば高分子化合物の溶液を充填し、もう一つには第2の成分、たとえば有機色素の溶液を充填し、各々の液体溜りに対応したノズル微動機構(2)によって噴霧量を成分毎に制御しながら噴霧ノズル(1)から真空容器(3)内へ噴霧し、溶媒または分散媒を真空蒸発させながら、基板(10)上にたとえば2成分からなる有機系光学材料による薄膜を堆積させる。

【0025】そして、この発明においては、この基板(10)を堆積物の熱分解温度を越えない温度まで基板加熱装置(8)および表面加熱装置(24)により加熱して揮発成分を除去する。必要に応じて、ゲート弁(12)を開けて、基板(10)を真空加熱容器(15)内にマニピュレーター(14)を用いて移送し、真空排気装置(21)を用いて排気し、圧力計(5)により圧力を確認した後、加熱加圧装置(20)により加熱および/または加圧して基板上の堆積物を所要のものに成形する。

【0026】さらにこの発明においては、基板(10)の種類は特に限定はなく、ガラス、石英、セラミック、珪素、および、高分子フィルムなどの任意のものであって良い。そしてこの基板(10)上の堆積物の加熱処理は、基板(10)を直接加熱してもよく、あるいは、前記図1に例示するように、基板の表面加熱装置(24)によって堆積物を加熱しても良い。この表面加熱装置(24)としては、電熱ヒーターや赤外線照射方式など適宜な手段を採用することができる。

【0027】

【発明の効果】以上詳しく説明した通り、この発明によって、有機系光材料の分解温度よりもはるかに低い温度において高品質で高機能な複合型光学薄膜の製造が可能となる。また、この発明によって、2成分以上の有機系光材料から成る複合型光学薄膜、さらに、その複合型光

8  
 学薄膜において、その深さ方向に成分の濃度を任意に変化させた高機能な薄膜の製造が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の装置構成を例示した構成図である。

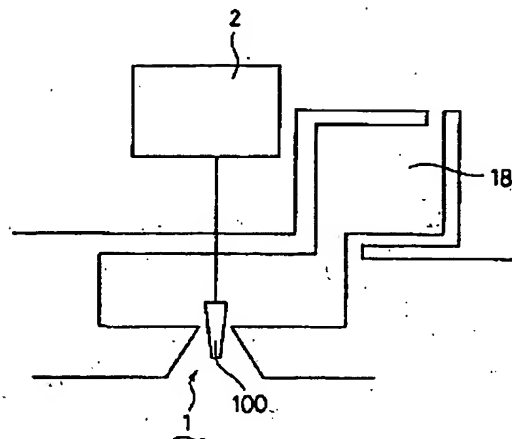
【図2】(a)(b)は、各々、排気捕捉装置の一例を示した断面図である。

【図3】噴霧ノズルおよびノズル微動機構を例示した構成断面図である。

【符号の説明】

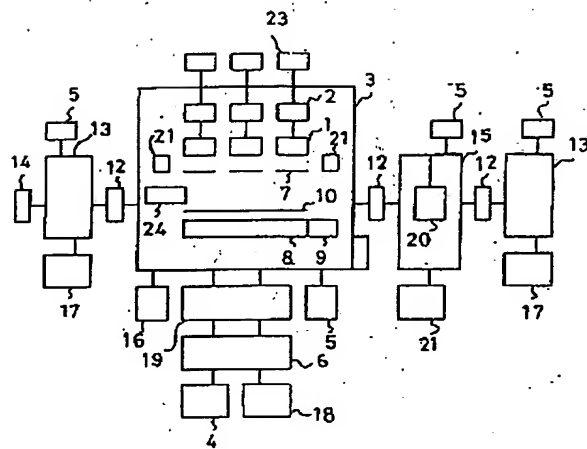
- |    |             |
|----|-------------|
| 10 | 1 噴霧ノズル     |
|    | 2 ノズル微動機構   |
|    | 3 真空容器      |
|    | 4 真空排気装置    |
|    | 5 圧力測定装置    |
|    | 6 排気捕捉装置    |
|    | 7 シャッター     |
|    | 8 基板加熱装置    |
|    | 9 基板温度測定装置  |
|    | 10 基板       |
| 20 | 11 ベーキング装置  |
|    | 12 ゲート弁     |
|    | 13 基板導入装置   |
|    | 14 マニピュレーター |
|    | 15 真空加熱容器   |
|    | 16 圧力測定装置   |
|    | 17 真空排気装置   |
|    | 18 再生装置     |
|    | 19 切換え弁     |
|    | 20 加熱加圧装置   |
| 30 | 21 真空排気装置   |
|    | 22 ニードルバルブ  |
|    | 23 液体溜め     |
|    | 24 表面加熱装置   |

【図3】



(6)

【図1】



【図2】

